PRODOTTI CHIMICI: NUOVI CRITERI DI CLASSIFICAZIONE ED ETICHETTATURA

# Aspetti Ecotossicologici relativi ai nuovi sistemi di classificazione

***Marialuisa Gallo***
**ARPA Campania**

Camera di Commercio
19 novembre 2015

# Perché un nuovo Regolamento sulla classificazione ed etichettatura di pericolo: CLP

- Per introdurre in tutta l'Unione Europea un nuovo sistema di classificazione ed etichettatura delle sostanze chimiche basato sul Sistema Mondiale Armonizzato delle nazioni Unite( GHS)

- Il Sistema GHS (globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) nasce nella Conferenza dell'ONU su Ambiente e Sviluppo svoltasi a Rio de Janeiro nel 1992 con l'obiettivo di armonizzare i criteri di classificazione ed etichettatura dei prodotti chimici.

# Il Regolamento Europeo 1272/08 di seguito denominato CLP è entrato in vigore il 20 gennaio 2009

- Sostituirà il sistema europeo esistente:
- Direttiva sostanze pericolose- 67/548/CEE
- Direttiva preparati pericolosi- 1999/45/CEE

**Abrogate completamente il 1 giugno 2015**

Permette l'applicazione del sistema GHS all'interno della comunità europeo

- Utilizza il principio del "Building Block Approach"
- Assicura coerenza con il regolamento REACH
- Le due norme si differenziano comunque di poco e consentono ai paesi UE di predisporre una classificazione ed etichettatura già in linea con GHS e quindi di valenza mondiale

# CLP Scopo

Protezione della salute umana e dell'ambiente attraverso:
– Identificazione delle sostanze/miscele pericolose
– Comunicazione dei pericoli

**Obblighi:**

- **Classificare, Etichettare, Imballare (Article 4)**

- **prima di immettere sostanze e miscele sul mercato**
- **se sono sostanze non immesse sul mercato ma soggette a REACH**
  - **Notificare al C&L inventory (Article 40)**
  - **Mantenere le informazioni per 10 anni(Article 49)**
  - **Rivedere e aggiornare (Articles 15 and 30)**

# Classification Labelling and Packaging of substances and Mixtures (CLP)

## Titolo 1. Art.1 - Campo di applicazione

**Si applica**

- alla produzione e all'uso di sostanze chimiche e miscele, senza limiti di quantità prodotte per anno.
- non riguarda le norme di trasporto, ma assicura la consistenza con esse

**Esclusioni**

- sostanze e miscele radioattive, sostanze e miscele in transito, intermedi non isolati, sostanze e miscele per R&S non immesse sul mercato e rifiuti.
- farmaci, dispositivi medici, alimenti e mangimi, cosmetici allo stato finale.

*Dott.ssa Marialuisa Gallo*
*ARPA Campania*

# Titolo 1: principi generali

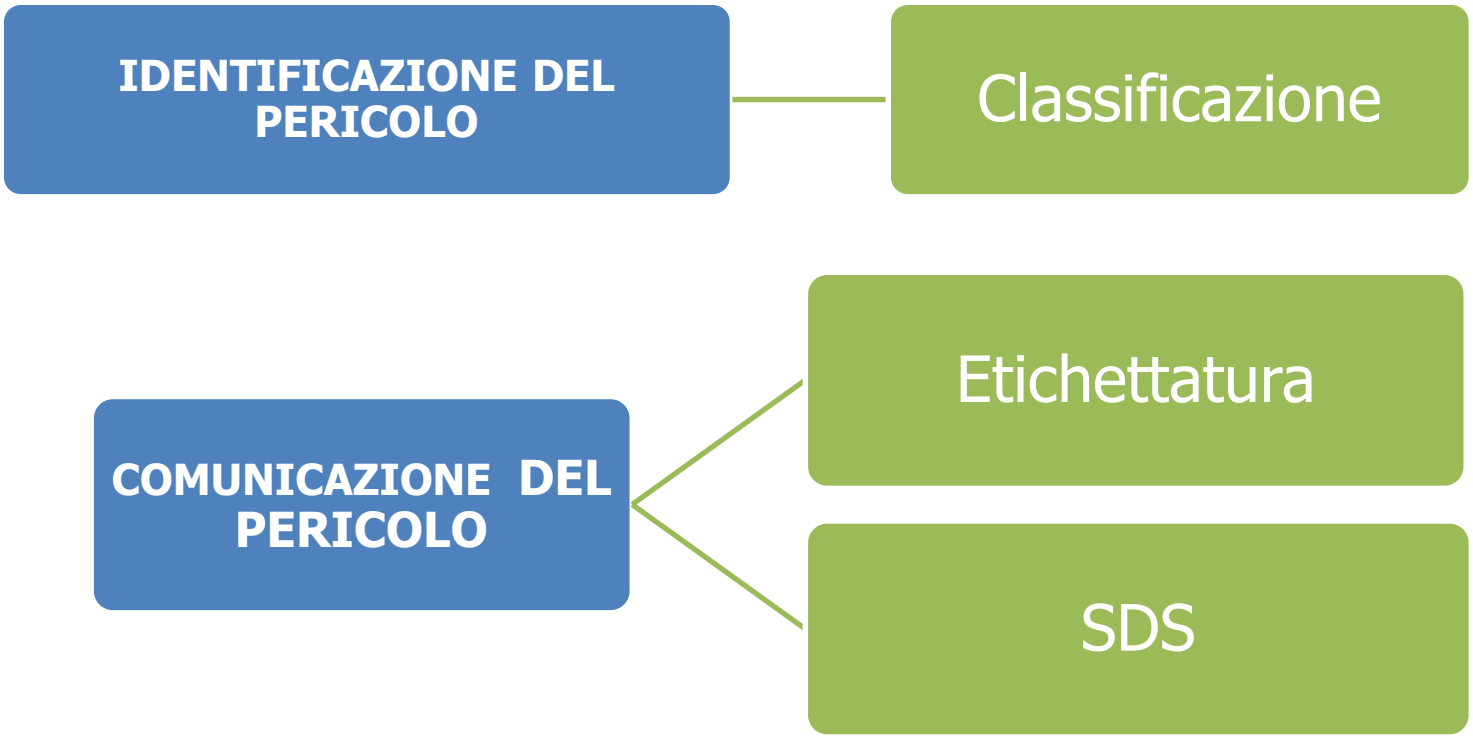
**Prescrive l'obbligo per:**

- i fabbricanti, gli importatori e gli utilizzatori a valle di classificare le sostanze e le miscele immesse sul mercato;
- i fornitori di etichettare e imballare le sostanze e le miscele immesse sul mercato
- i fabbricanti, i produttori di articoli e gli importatori di classificare le sostanze soggette a REACH non immesse sul mercato;

# Il CLP (regolamento CE 1272/2008)

Il CLP recepisce il GHS, con lo scopo di stabilire una base comune e coerente per il pericolo chimico

**Stabilisce quindi criteri per:**



# Classificazione

CLASSIFICAZIONE UNICA DELLE SOSTANZE: principio nuovo e importante: **la classificazione e effettuata dall'industria e non dall'autorità; l'industria compie ogni sforzo per accordarsi su una** classificazione univoca delle sostanze pericolose utilizzando o **CLASSIFICAZIONE ARMONIZZATA**

Le disposizioni del **Titolo II del regolamento CLP "CLASSIFICAZIONE DEI PERICOLI" ed i criteri dell'Allegato I**
Procedure per la classificazione (identificazione e valutazioni delle informazioni, sperimentazioni sugli animali e sull'uomo,…)
Criteri generali (limiti di concentrazioni e fattori M, valori soglia)

La classificazione è importante per la corretta preparazione di una registrazione ai fini del regolamento REACH

# Classificazione dei pericoli

## Il Regolamento CLP prevede due tipi di classificazione:

**CLASSIFICAZIONE ARMONIZZATA**

- Lista delle C&L armonizzate in Tabelle 3.1 e 3.2 dell'Allegato VI del CLP così come aggiornato dal Reg. 790/2009
- Stati Membri, produttori, importatori e utilizzatori a valle possono presentare proposte a ECHA per classificazioni armonizzate per CMR, Sensibilizzanti respiratori, altri casi rilevanti (decisione adottata a livello comunitario)

**AUTOCLASSIFICAZIONE**

- Tutte le sostanze che non sono presenti in Allegato VI del CLP e successivi adeguamenti sono in regime di autoclassificazione da parte deL produttore/importatore/utilizzatore a valle
- Le sostanze presenti in Allegato VI sono in regime di autoclassificazione per tutte le proprietà diverse da quelle evidenziate dalla classificazione armonizzata (nota H, abrogata dal 2° ATP)

# Classificazione dei pericoli

CLASSIFICAZIONE ARMONIZZATA

Obbligatoria per sostanze, se riportata nell'allegato VI CLP da utilizzare da tutti i fornitori della medesima sostanza biocidi e fitofarmaci avranno classificazione armonizzata per tutte le proprietà in casi particolari

AUTOCLASSIFICAZIONE

In assenza di classificazione armonizzata o se esiste solo per alcune proprietà obbligatoria per le miscele

ALLEGATO VII (tabella di "traduzione" della classificazione esistente in quella CLP) da utilizzare solo se non ci sono dati e solo per le sostanze

# CLP

Con i suoi regolamenti e le sue direttive, la Comunità Europea entra nella vita dei cittadini di tanti  Stati diversi.

E' un regolamento che non riguarda solo le imprese, fabbricazione e uso dei prodotti chimici, coinvolgendo, a cascata, l'intera filiera di commercializzazione e impiego dei prodotti chimici: importatori, distributori e utenti finali dei prodotti, ma interessa altri specialisti modificando diverse normative come:

-Normative ambientali
-Seveso
-Decreto 81/2008
-Biocidi
-Rifiuti
-alimenti

*Dott.ssa Marialuisa Gallo*
*ARPA Campania*

# Principi generali per la classificazione

**PERICOLI DI TIPO FISICO**

**Classificazione basata sulla sperimentazione**

*Tests: Raccomandazioni dei trasporti, manuale e criteri ( 4° edizione emendata 2 volte) e Regolamento metodi(*)*

**(*) Regolamento metodi EC 440/2008 del 30 Maggio 2008 su GU L142 del 31 Maggio 2008 come modificato dal regolamento n° 761/2009 (Trasposizione dei metodi dell'allegato V compresi quelli previsti dal 30° ATP)**

**PERICOLI PER LA SALUTE UMANA**

**Classificazione basata su dati sull'uomo, sperimentazione animale, QSAR**

**PERICOLI PER L'AMBIENTE**

**Classificazione basata su sperimentazione o QSAR**

**(Q)SAR: relazione quantitativa struttura – attività = modello teorico per predire in modo quantitativo (o qualitativo) le proprietà in relazione alla struttura chimica**

# Sperimentazione

•nuove prove su animali, se necessarie, ai sensi della direttiva 86/609/CEE, sono effettuate soltanto se non esistono alternative che offrano adeguata attendibilità e qualità dei dati.

•sono vietate le prove su primati non umani
•non sono effettuate prove su esseri umani

*Tuttavia i dati ricavati da altre fonti, quali studi clinici, possono essere utilizzati ai fini del presente regolamento.*

*Regolamento metodi EC 440/2008 del 30Maggio 2008 su GU L142 del 31Maggio 2008.*

# Classificazione

**HAZARD: identificazione delle proprietà intrinseche in accordo con i criteri dell' Allegato I del CLP** (parti 2-5 )

- **Pericoli fisici**

- **Pericoli salute umana**

- **Pericoli ambientali**

- **Pericoloso per lo strato di Ozono**

# Indicazioni di pericolo

## Hazard Statement (frasi H)

Alcuni Esempi per classi di pericolo Chim-fis, salute, ambiente:

- H201: Esplosivo; pericolo di esplosione di massa
- H202: Esplosivo; grave pericolo di proiezione
- H203: Esplosivo; pericolo di incendio, dispostamento d'aria o di proiezione
- H204: Pericolo di incendio o di proiezione
- H205: Pericolo di esplosione di massa incaso di incendio
- H281: gas sotto pressione, gas liquefatto refrigerato

- H331:tossicità acuta in caso di inalazione categoria di pericolo 3
- H335: tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola) cat. 3, irritazione delle vie respiratorie

- H400 : pericoloso per l'ambiente acquatico, pericolo acuto cat 1

Informazioni supplementari di pericolo (sono state mantenute delle frasi europee, esse sono contraddistinte dalle lettere "EU")

- EUH 071: corrosivo per le vie respiratorie
- EUH 059 : pericoloso per lo strato di ozono → H420: Nuoce alla salute pubblica e al'ambiente distruggendo l'ozono dello strato superiore dell'atmosfera (reg 286/2011 rev 3 del GHS)

# Pericoli per l'ambiente

Pericoli a breve termine
Acute 1: H400 ≈ R50 "Altamente tossico per gli organismi acquatici"

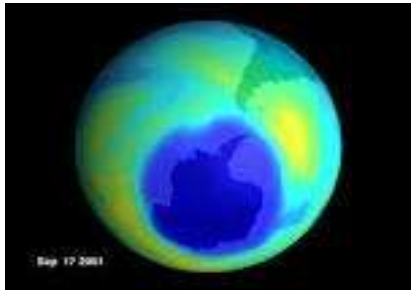
Pericoli lungo termine
Chronic 1: H410 ≈ R50/53 "Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata"
Chronic 2: H411 ≈ R51/53 "Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata"
Chronic 3: H412 ≈ R52/53 "nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata"

Rete di sicurezza
Categoria Cronico 4: H413 ≈ R53 "Può provocare effetti nocivi duraturi per la vita acquatica". Può essere usato quando criteri standard non sono soddisfatti, ma vi è una preoccupazione (sostanze ex scarsamente solubili + bioaccumulabili + NRD)

# Classi di pericolo per l'ambiente

**2 classi di pericolo CLP**

Pericolo per l'ambiente acquatico
Tossicità acuta  Categoria 1
Tossicità cronica categorie
1 2 3 4



Pericoloso per lo strato di ozono (Classe di pericolo supplementare per UE)

# Classificazione per l'ambiente – elementi di base

- Tossicità acuta acquatica
- Degradazione (biotica o abiotica per sostanze organiche)
- Potenziale bioaccumulo
- Tossicità acquatica cronica

# Bioaccumulo

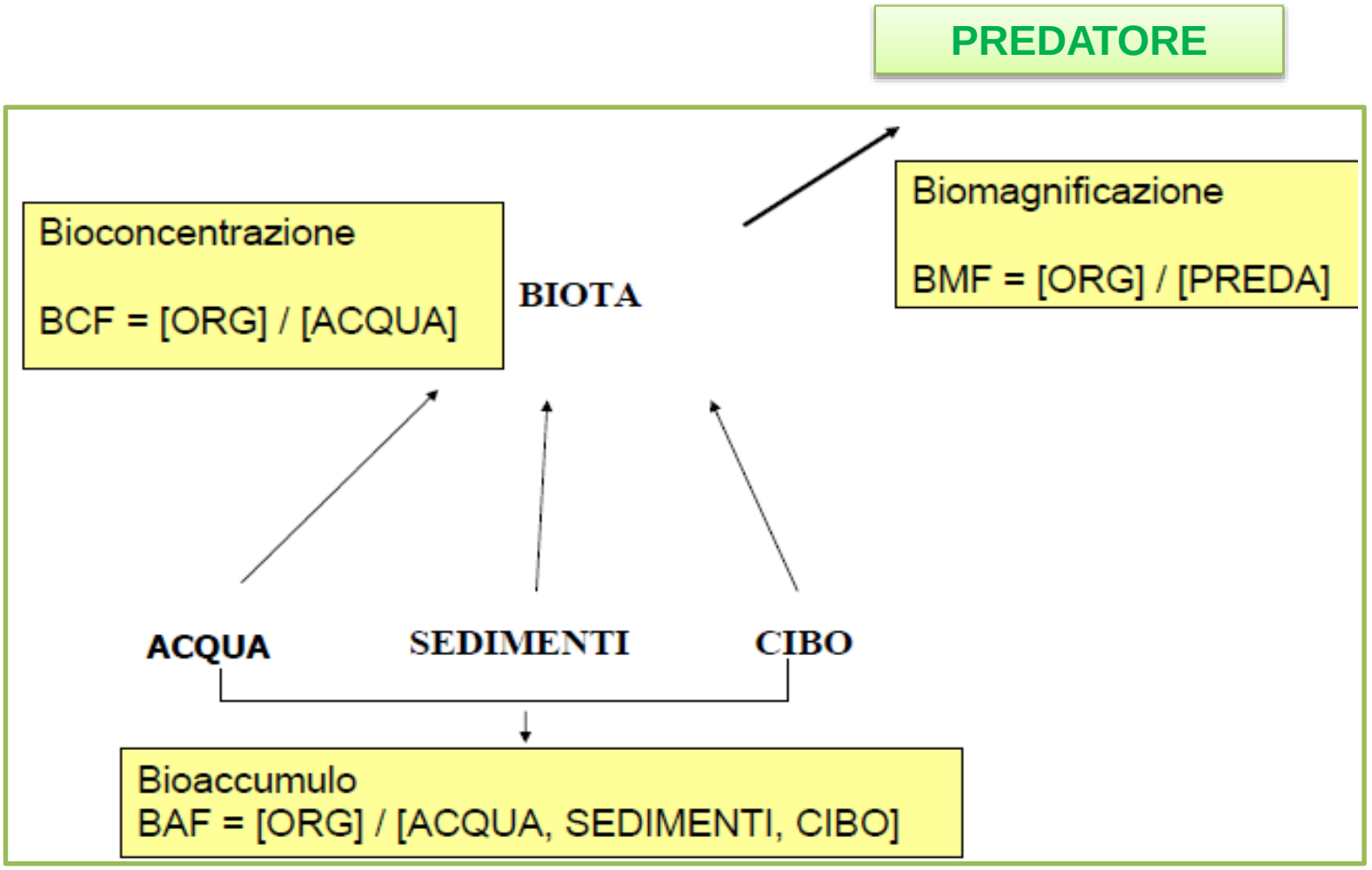
Per «bioaccumulo» s'intende il risultato netto dell'assorbimento, della trasformazione e dell'eliminazione di una sostanza in un organismo attraverso tutte le vie di esposizione (aria, acqua, sedimenti/suolo e cibo).

Lipofilia (Log Kow > 3)

Persistenza ambientale

Lenta eliminazione nell'organismo

# Misure di bioaccumulo



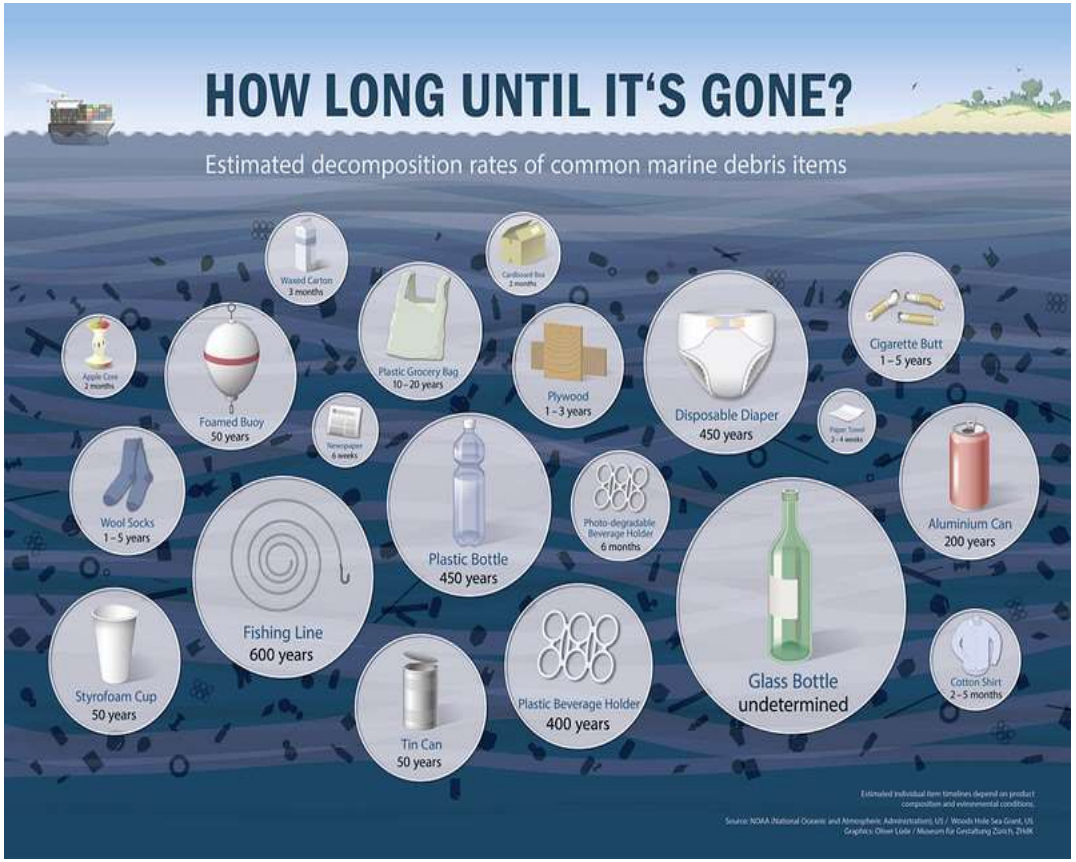
# Degradazione

Per «**degradazione**» s'intende la

decomposizione di molecole

organiche in molecole più piccole

e, da ultimo, in anidride carbonica, acqua e sali.



# Biodisponibilità

- Misura della frazione della sostanza nei media ambientali che è accessibile all'assorbimento da parte di un organismo (ASTM, 1998)

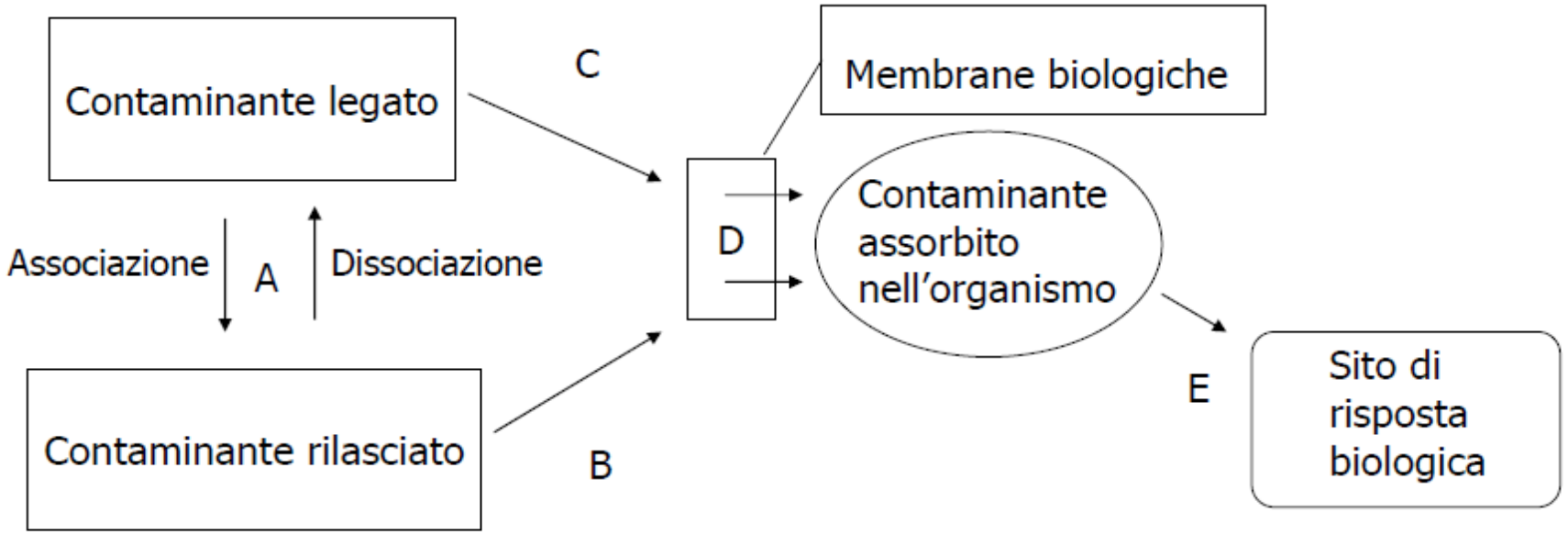
- Misura del potenziale di entrare in contatto (o interagire) con recettori umani o ecologici. E' specifica del recettore, della via di entrata, tempo di esposizione e della matrice che contiene la sostanza.

# Fattori di biodisponibilità

- ripartizione e mobilità della sostanza
- presenza di altre sostanze
- caratteristiche dell'acqua e dei sedimenti
- condizioni chimico-fisiche sito-specifiche
- tipo di organismo
- via di esposizione
- abitudini alimentari
- In laboratorio : raccolta, conservazione e manipolazione

# Processi di biodisponibilità

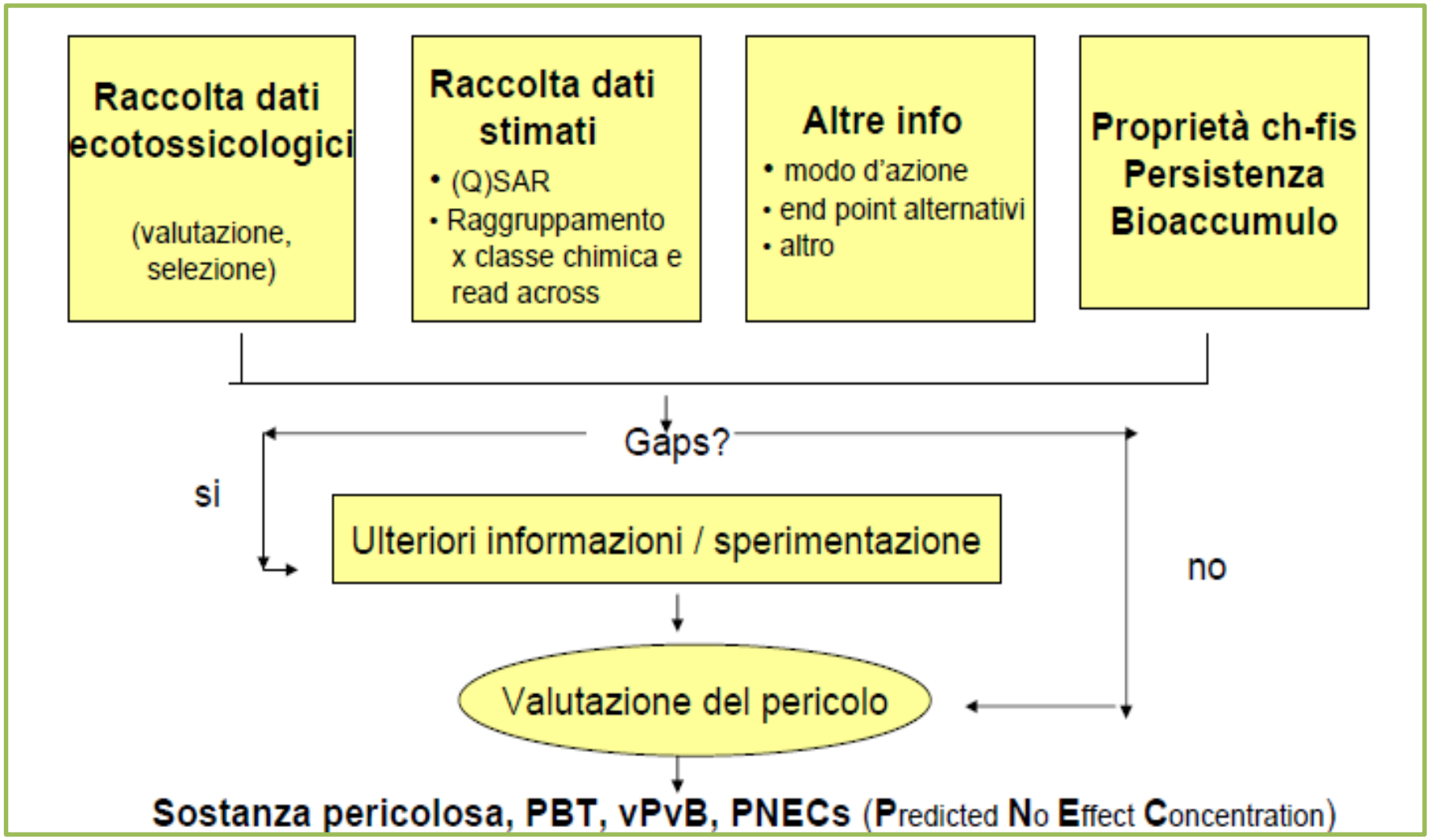
*Modificato da: National Research Council – Bioavailability of contaminants in soils and sediments (2003)*




Processi di biodisponibilità (A, B, C, and D)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Interazione del contaminante tra le fasi | Trasporto all'organismo | Passaggio attraverso le membrane | Circolazione nell'organismo, accumulo nell'organo bersaglio, tossicocinetica, effetti tossici |

# Valutazione del pericolo nel sistema REACH-CLP



## Sostanze pericolose per l'ambiente acquatico: Tossicità acuta

| Categoria 1 | | |
|---|---|---|
| Avvertenza:<br>ATTENZIONE<br>Frase di rischio<br>Molto tossico per la vita acquatica | 96 h LC50 (pesci)<br>48 h EC50 (crostacei)<br>72 h o 96 h (alghe o altre piante acq) | ≤ 1 mg/l e/o<br>≤ 1 mg/l e/o<br>≤ 1 mg/l |

# Sostanze pericolose per l'ambiente acquatico: Tossicità cronica delle sostanze

| | | |
|---|---|---|
| **Categoria 1** | | |
| **Avvertenza:**<br>**ATTENZIONE**<br>Frase di rischio<br>Molto tossico per la vita acquatica con effetti a lungo termine | 96 h LC50 (pesci)<br>48 h EC50 (crostacei)<br>72 h o 96 h (alghe o altre piante acq)<br>**E non prontamente degradabile e/o Kow≥4 (eccetto se BCF < 500)** | ≤ 1 mg/l e/o<br>≤ 1 mg/l e/o<br>≤ 1 mg/l |
| **Categoria 2** | | |
| **Niente avvertenza**<br>Frase di rischio<br>Tossico per la vita acquatica con effetti a lungo termine | 96 h LC50 (pesci)<br>48 h EC50 (crostacei)<br>72 h o 96 h (alghe o altre piante acq)<br>**E non prontamente degradabile e/o Kow≥4 (eccetto se BCF < 500, eccetto se NOEC > 1mg/l)** | 1 < conc ≤ 10 mg/l e/o<br>1 < conc ≤ 10 mg/l e/o<br>1 < conc ≤ 10 mg/l |
| **Categoria 3** | | |
| **Niente simbolo**<br>Frase di rischio<br>Nocivo per la vita acquatica con effetti a lungo termine | 96 h LC50 (pesci)<br>48 h EC50 (crostacei)<br>72 h o 96 h (alghe o altre piante acq)<br>**E non prontamente degradabile e/o Kow≥4 (eccetto se BCF < 500, eccetto se NOEC > 1mg/l)** | 10 < conc ≤ 100 mg/l e/o<br>10 < conc ≤ 100 mg/l e/o<br>10 < conc ≤ 100 mg/l |
| **Categoria 4** | | |
| **Niente simbolo e niente avvertenze. Sostanze poco solubili privi di effetti acuti fino al limite di solubilità, non prontamente degradabili e Kow ≥4 eccetto se BCF < 500 oppure NOEC> 1mg/l , oppure evidenza di degradazione rapida nell'ambiente** | | |

# *Per le miscele si applicano le stesse categorie di classificazione delle sostanze*

Le sostanze sono rilevanti nella miscela se presenti in concentrazione

≥ 0,1% per i componenti aventi tox acuta e/o Cronica 1

≥ 1% per i componenti aventi tox Cronica 2

***Sostanze note presenti in concentrazioni ≤ 0,1%, se caratterizzate da tox molto alte, devono essere tenute in considerazione per il pericolo che presenta per l'ambiente acquatico.***

# Criteri di classificazione delle miscele

***Procedura di classificazione per tappe***

**Classificazione in base alle miscele sottoposte a prove**

**Classificazione in base ai principi ponte**

**Ricorso alla “somma dei componenti classificati”e/o a una formula di additività**

# *MISCELE: approccio graduale che dipende dal tipo di informazione disponibile*

**Classificazione fondata sulle miscele provate**

Se la tox della miscela è stata provata sperimentalmente, questa informazione può essere utilizzata per classificare la miscela secondo i criteri utilizzati per le sostanze.

**Principi ponte**

Il metodo dei **principi ponte** individua una serie di casistiche, (diluizioni, lotti di produzione….)per le quali è possibile attribuire la classificazione sulla base dei dati relativi a miscele simili.
Questo non dovrebbe essere preso in considerazione in quanto concepiti per miscele simili di sostanze e pertanto di improbabile attuazione in campo ambientale.

**La classificazione della miscela si basa sulla somma delle concentrazioni dei suoi componenti classificati.**

La percentuale dei componenti classificati come “tossici acuti”o “tossici cronici” è introdotta nel metodo della somma.

# Classificazione miscele per l'ambiente

## Metodo dell'additività (solo per la tossicità acuta)

$$\frac{\sum C_i}{L(E)C_{50m}} = \sum_n \frac{C_i}{L(E)C_{50i}}$$

**$C_i$ = concentrazione del componente i (% in peso)**
**L(E) $C_{50i}$ = $LC_{50}$ o $EC_{50}$ del componente i**
**n= numero dei componenti**
**L(E)$C_{50m}$= L(E)$C_{50}$ della parte di miscela per cui si hanno dati di saggio**

**Da usare solo quando per i componenti non esiste la class. armonizzata, ma si dispone dei dati di tossicità acuta. E' infatti necessario il giudizio dell'esperto per selezionare i dati di qualità e i più appropriati nell'intero set di dati di tossicità acquatica**

# Classificazione miscele per l'ambiente
# Metodo dell'additività per la tossicità cronica

$$\frac{\sum C_i + \sum C_j}{EqNOEC_m} = \sum_n \frac{C_i}{NOEC_i} + \sum_n \frac{C_j}{0{,}1 \times NOECj}$$

Ci = concentrazione del componente i (% in peso)
Cj = concentrazione del componente j (% in peso)
NOECi = NOEC( o altri parametri cronici) del componente i comprendente i componenti rapidamente degradabili
NOECj = NOEC( o altri parametri cronici) del componente j comprendente i componenti non rapidamente degradabili
n= numero dei componenti
eqNOECm= NOEC equivalente della parte di miscela per cui si hanno dati di saggio

# Il ruolo dei fattori M

Il **fattore M** si applica a tutte le sostanze caratterizzate da livelli di tossicità estremamente elevati e che, anche se presenti in concentrazioni molto basse, possono avere effetti molto forti sull'ambiente.

*Viene Introdotto un fattore moltiplicativo M, che serve a dare loro un peso maggiore nel calcolo della pericolosità.*

Traduzione non ufficiale in lingua italiana a cura di Ars Edizioni informatiche s.r.l. – © 2010-2011

**Tabella 2.2.9.1.10.4.6.4: Fattori moltiplicativi per i componenti molto tossici delle miscele**

| Tossicità acuta | Fattore M | Tossicità cronica | Fattore M | |
|---|---|---|---|---|
| Valore di $C(E)L_{50}$ | | Valore di NOEC | componenti NRD [a] | componenti RD [b] |
| $0,1 < C(E)L_{50} \leq 1$ | 1 | $0,01 < NOEC \leq 0,1$ | 1 | |
| $0,01 < C(E)L_{50} \leq 0,1$ | 10 | $0,001 < NOEC \leq 0,01$ | 10 | 1 |
| $0,001 < C(E)L_{50} \leq 0,01$ | 100 | $0,0001 < NOEC \leq 0,001$ | 100 | 10 |
| $0,0001 < C(E)L_{50} \leq 0,001$ | 1 000 | $0,00001 < NOEC \leq 0,0001$ | 1 000 | 100 |
| $0,00001 < C(E)L_{50} \leq 0,0001$ | 10 000 | $0,000001 < NOEC \leq 0,00001$ | 10 000 | 1 000 |
| (la serie continua al ritmo di un fattore 10 per intervallo) | | (la serie continua al ritmo di un fattore 10 per intervallo) | | |

[a] non rapidamente degradabile
[b] rapidamente degradabile

# *Il metodo della sommatoria dei componenti classificati*

Vengono individuate due formule basate sui valori di $C(E)L_{50}$ per al tox acquatica acuta e valori di NOEC **(no observed effect concentration)** per la tox acquatica cronica.

Qualora la miscela sia stata classificata in modi diversi, si deve utilizzare la classificazione che dà l'esito più conservativo.

# Classificazione delle miscele in funzione della loro tox :

| Somma delle concentrazioni (in %) dei componenti classificati in | Miscela classificata in |
|---|---|
| Acuta 1 x M ≥ 25% | Acuta 1 |
| **Somma delle concentrazioni (in %) dei componenti classificati in** | **Miscela classificata in** |
| Cronica 1 x M ≥ 25%<br>(M x 10 x Cronica 1) + Cronica 2 ≥ 25%<br>(M x 100 x Cronica 1) +(10x Cronica 2) + cronica 3 ≥ 25%<br>Cronica 1+ Cronica 2+ Cronica 3+ Cronica 4 ≥ 25% | Cronico 1<br>Cronico 2<br>Cronico 3<br>Cronico 4 |

*I componenti classificati acuto 1° cronico 1 con valori di tox < 1 mg/L, devono essere tenute in considerazione per il pericolo che presenta per l'ambiente acquatico.*